

Mitteilungen.

47. H. Ley und H. Winkler: Stereoisomerie bei inneren Komplexsalzen.

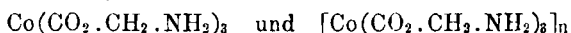
(Stereoisomere Kobaltisalze der α -Aminosäuren.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Leipzig.]

[(Eingegangen am 30. Dezember 1911.)]

Die Eigenschaften der in der vorigen Mitteilung¹⁾ beschriebenen isomeren Kobaltisalze des Glycins ließen, wie eingehend begründet wurde, keine andere Erklärung als Stereoisomerie zu, womit bei dieser Klasse von Komplexsalzen zum ersten Male ein Fall von sterischer Isomerie ermittelt wurde.

Daß auch Polymerie etwa im Sinne der Formeln



ausgeschlossen ist, konnte bei der geringen Löslichkeit der Verbindungen nicht direkt bewiesen werden, wird aber dadurch so gut wie sicher, daß es sich bei den Isomeren um Verbindungen von sehr hohem Sättigungsgrade handelt, die nach außen nur geringfügige Affinitätskräfte zu betätigen vermögen. Es ist aber bekannt, daß die typisch assoziationsfähigen Stoffe solche mit freien resp. unabgesättigten Nebervalenzen sind²⁾. Dabei braucht natürlich die Sättigung keine absolute zu sein, wogegen schon der Umstand spricht, daß die Verbindungen mit Wasser krystallisieren und dieses Wasser in beiden Fällen ziemlich fest gebunden ist³⁾.

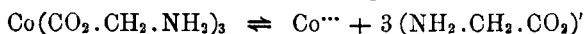
Wie zu erwarten war, zeigte sich diese Isomerie auch bei den Verbindungen der α -Amino-propionsäure, die dem Glycin im chemischen wie elektrochemischen Charakter durchaus ähnlich ist. Die stereoisomeren Kobaltisalze dieser Säure zeigen mit denen des Glycins die größte Ähnlichkeit; auch die Bildungsweise der Salze ist analog; bei der Reaktion zwischen Kobaltihydroxyd und α -Amino-propionsäure entstehen beide Isomeren neben einander. Beiden isomeren Salzen ist die auch schon früher betonte große Stabilität eigen: die Salze lösen sich in Säuren, z. B. konzentrierter Schwefelsäure, ohne Zersetzung; auch bei höherer Temperatur findet keine nachweisbare Hydrolyse statt.

Die Kobaltisalze der α -Aminosäuren sind als typische innere Komplexsalze natürlich äußerst wenig dissoziiert; die sehr geringe,

¹⁾ B. 42, 3894 [1909]. ²⁾ Siehe auch Walden, Ph. Ch. 55, 683.

³⁾ Siehe experimenteller Teil.

edoch noch meßbare elektrische Leitfähigkeit deutet auf minimale Dissoziation im Sinne der Gleichung:



oder auf einen stufenweisen Dissoziationsvorgang. Die spezifischen bzw. äquivalenten Leitfähigkeiten (κ bzw. \mathcal{A}) der Salze sind in der folgenden Tabelle enthalten:

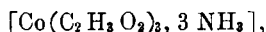
| | ν (Äquival.) | κ | \mathcal{A} | Temp. |
|---|--------------------------|------------------------|---------------|-------|
| Violettes Kobaltglycin . . . | 33.3 | 1.8×10^{-5} | 0.6 | 25° |
| H ₂ SO ₄ 0.01-äqu.-norm. + violettes Kobaltglycin . . . | 33.3 | 3.07×10^{-3} | — | 18° |
| H ₂ SO ₄ 0.01-äqu.-norm + rot. Kobaltglycin | { gesättigte Lösung } | 3.064×10^{-3} | — | 18° |
| H ₂ SO ₄ | | | | |
| | 0.01 | 3.072×10^{-3} | 307.2 | 18° |

Auch die Leitfähigkeit der roten Form des Kobaltglycins ist sehr gering, die gesättigte Lösung ($\nu = \text{ca. } 500 \text{ Äqu.}$) besitzt ein nur ein wenig größeres Leitvermögen als das zur Lösung benutzte Wasser (1.2×10^{-6}). Ferner wurde die Leitfähigkeit der beiden Formen in 0.01-n. Schwefelsäure ermittelt; der Wert ist fast identisch mit dem der reinen Schwefelsäure, die Aminogruppen sind durch die Innerkomplexsalz-Bildung völlig abgesättigt.

Versuche, die beiden Formen des α -Alaninkobalts in einander umzuwandeln, führten, wie bei den Glycinverbindungen, bis jetzt zu keinem positiven Ergebnis.

Wir haben ferner die Spektren der beiden Formen des Kobalti- α -alanins untersucht; es ergab sich, daß die Absorptionskurven mit denjenigen der Kobaltglycine so gut wie identisch sind; die Absorptionsgrenzen waren bei der Alaninverbindung lediglich etwas nach rot verschoben, so daß auf eine Wiedergabe der Resultate verzichtet werden kann.

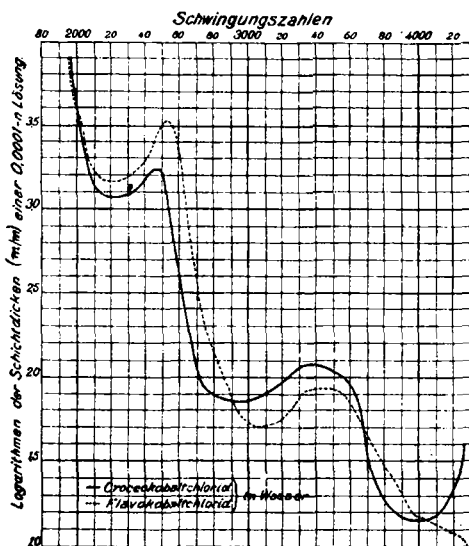
Da das dem Kobaltglycin als innerem Komplexsalz entsprechende gewöhnliche Komplexsalz: Kobaltiacetat-Triammin,



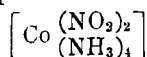
nicht bekannt ist und Versuche zu seiner Darstellung vorläufig fehl-schlugen, haben wir vergleichsweise zwei andere stereoisomere Kobaltsalze auf ihre Lichtabsorption untersucht, nämlich die beiden Dinitro-tetrammin-kobaltisalze, die Flavo- und Crocesalze:



Wie bei den Kobaltglycinen, ist es bei den Flavo- und Croceo-Salzen niemals gelungen, sie direkt in einander überzuführen.



Die Absorptionsspektren der wäßrigen Lösungen der Flavo- und Croceosalze sind in den nebenstehenden Kurven zum Ausdruck gebracht. Chloride und Nitrate geben, wie zu erwarten, in verdünnter Lösung gleiche Kurven. Die Schwingungskurven, die also die Lichtabsorption durch den Komplex:



darstellen, zeigen große Ähnlichkeit; nur im äußersten Ultraviolett findet sich bei den Cro-

eosalzen ein drittes Band, während die Flavosalze in dieser Spektralregion kontinuierliche Absorption besitzen.

Die Frage, ob die Absorptionsspektren stereoisomerer Verbindungen gleich oder verschieden sind, wird sich nicht allgemein lösen lassen, und in der Tat scheinen stereoisomere, selektiv absorbierende Stoffe bald gleiches, bald verschiedenes Spektrum zu besitzen¹⁾. Eine Erklärung für diese Tatsache dürfte mit Hilfe der Starkschen Anschauungen über Entstehung der Absorption im Sinne der Elektronentheorie möglich sein, und vielleicht sind gerade zur Prüfung derartiger Fragen die stereoisomeren Metallammoniake besonders geeignet, da man hier in dem Metallatom und den um dieses gruppierten Komplexen NH_3 , H_2O , NO_2 usw. besonders einfache Absorptionszentren hat, deren Beitrag zur Gesamtabsorption bis zu einem gewissen Grade meßbar ist²⁾.

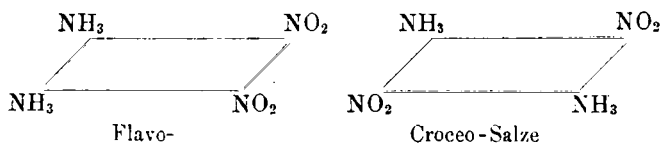
¹⁾ Siehe z. B. Stobbe, A. 374, 237.

²⁾ Eine Untersuchung der komplexen Chrom- und Kobaltsalze von diesen Gesichtspunkten aus, die vielleicht auch eine Methode zur Konfigurationsbestimmung stereoisomerer Metallammoniake ermöglichen, hat auf meine Veranlassung Hr. cand. chem. Ficken unternommen. Ley.

Die große Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der Kobaltglycine im Ultraviolett¹⁾ wird vielleicht mit der Tatsache zusammenhängen, daß in den Resten:



keine gelockerten Valenzelektronen im Sinne Starks vorkommen, die die Absorption wesentlich beeinflussen; damit wird auch die relative Lage dieser Gruppen zum Metallatom keine wesentliche Differenzierung des Absorptionsspektrums hervorrufen. Im Falle der stärker absorbierenden Dinitro-tetrammin-kobaltisalze werden hingegen die Nitrogruppen, in denen jedenfalls gelockerte Elektronen des Stickstoffs (und Sauerstoffs) anzunehmen sind, die Absorption des Komplexes wesentlich beeinflussen. Das Fehlen des dritten Bandes bei den Flavosalzen dürfte durch die Annahme:



zu erklären sein, daß infolge der Nähe der Nitrogruppen die Elektronenschwingungen nicht ungestört erfolgen können, während bei den Croceosalzen die räumliche Entfernung der Gruppen in der *trans*-Stellung eine ungestörte Ausbildung der Schwingungen und damit selektive Absorption ermöglicht.

Experimentelles.

Der Beschreibung der Darstellung des α - und β -Glycinkobalts haben wir nichts wesentliches hinzuzufügen. Es möge nur erwähnt werden, daß zur Trennung des roten Salzes von dem nicht in die Reaktion eingetretenen Kobaltihydroxyd das Gemisch zweckmäßig bei nur wenig erhöhter Temperatur mit schwefliger Säure behandelt wird; bei höherer Temperatur war die Ausbeute an den Isomeren stets geringer.

In einigen Fällen wurde bei der Darstellung das Auftreten einer kleiner krystallinischen, heller violetten Form beobachtet, die anfänglich für ein anderes Hydrat gehalten wurde. Die Analyse zeigte jedoch, daß die Krystalle völlig identisch sind mit dem violetten Bihydrat und auch erhalten werden können, wenn die gesättigte Lösung schnell abgekühlt wird.

0.3840 g Sbst.: 0.0718 g Co.

$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 18.61. Gef. Co 18.70.

¹⁾ Siehe unsere frühere Mitteilung B. 42, 3894 [1909].

Die rote Form des Glycinkobalts wird häufig mit geringen Mengen des Oxyds verunreinigt erhalten, was mit Rücksicht auf die früher genauer beschriebene Darstellungsmethode verständlich ist. Zur Reinigung wird die Substanz zweckmäßig aus warmer, ca. 50-proz. Schwefelsäure umkrystallisiert, aus der sie in Form feiner, seidglänzender, langer Nadelchen erhalten wird. Eine Analyse bewies die völlig unveränderte Zusammensetzung des Salzes:

0.2804 g Sbst.: 0.0554 g Co. — 0.1626 g Sbst.: 19.7 ccm N (18°, 756 mm).

$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 19.73, N 14.05.

Gef. » 19.76, » 14.14.

Wie schon in der vorigen Mitteilung erwähnt wurde, wird das Krystallwasser bei den beiden Isomeren verschieden fest gebunden. Wir haben hier einige orientierende Versuche angestellt, indem je 0.44 g der feingepulverten Formen in flachen Krystallisierschalen von ca. 9 qcm Bodenfläche im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt und von Zeit zu Zeit der Gewichtsverlust festgestellt wurde¹⁾. Die abgegebenen Wassermengen sind in Prozenten folgende:

| Stunden | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 5 |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Rote Form | — | 0.2 | 0.3 | — | 0.5 |
| Violette Form | 1.8 | 3.5 | 5.1 | 6.9 | 8.5 |

Während somit von der roten Form in fünf Stunden weniger als der zehnte Teil des Wassers abgegeben wird, verliert das Isomere in der gleichen Zeit mehr als $\frac{2}{3}$ des gesamten Krystallwassers; die letzten Anteile desselben entweichen übrigens auch bei der violetten Form nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst bei ca. 140°²⁾.

Bei einem anderen Versuche wurden je 0.406 g der Salze über Phosphorpentoxyd im Vakuum stehen gelassen. Die Verluste waren folgende:

| Stunden | 4 | 6 | 24 | 48 | 96 |
|---------------|-----|-----|------|-----|-----|
| Rote Form | — | — | 1.9 | 3.5 | 5.7 |
| Violette Form | 9.5 | 9.9 | 10.3 | — | — |

Zwischen 120° und 140° verlor die violette Form noch 1.0 %, insgesamt 11.28 %, während sich 11.35 % Wasser berechnen. Bei der

¹⁾ Die Entwässerungsgeschwindigkeit wird natürlich noch von der Verteilung des Stoffes abhängig sein, so daß die Versuche nicht ohne weiteres reproduzierbar sind.

²⁾ Unsere gegenteilige Angabe (B. 42, 3960 [1909]), daß das violette Kobaltglycin über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur sein Krystallwasser völlig verliere, wurde durch die zu streichende Analyse (Zeile 10 v. u.) veranlaßt, bei der ein Versehen vorgekommen ist, was hierdurch berichtigt werden möge.

roten Form betrug der Gesamtverlust bei 140° 5.81 % (Theorie 6.02 % Wasser).

Die Darstellungsweise für die beiden Formen des Kobalti- α -alanins ist derjenigen der entsprechenden Glycinverbindungen analog, so daß auf die für diese angegebene Beschreibung der Darstellung und Reinigung verwiesen werden kann; als Ausgangsmaterialien dienten reines Kahlbaumsches α -Alanin sowie nickelfreies Kobaltsulfat. Aus 25 g Alanin und der aus 25 g $\text{CoSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ hergestellten Kobaltihydroxyd-Paste wurden etwa 8 g rotes und 10 g violettes Salz in reinem Zustande erhalten.

a) Violettes Kobalti- α -alanin¹⁾

krystallisiert in violetten Prismen von höchstens 5 mm Länge; die Lösung in Wasser ist äußerst wenig dissoziiert.

0.1788 g Sbst.: 0.0326 g Co. — 0.1489 g Sbst.: 0.1789 g CO_2 , 0.0739 g H_2O .

$\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3$. Ber. Co 18.26, C 33.44, H 5.57.

Gef. » 18.23, » 32.77, » 5.51.

b) Rotes Kobalti- α -alanin

krystallisiert in mikroskopisch kleinen Nadeln, die etwas heller sind als die Glycinverbindung.

0.3003 g Sbst.: 0.0546 g Co. — 0.1566 g Sbst.: 0.0284 g Co. — 0.1721 g Sbst.: 0.2111 g CO_2 , 0.0834 g H_2O . — 0.1875 g Sbst.: 21.0 ccm N (15°, 751 mm).

$\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3$. Ber. Co 18.26, C 33.44, H 5.57, N 13.01.

Gef. » 18.19, 18.14, » 33.45, » 5.42, » 13.12.

48. H. Ley und K. Ficken: Über innere Komplexsalze des Platins und Chroms.

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Leipzig und Münster i. W.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1911.)

Die Auffindung stereoisomerer Kobaltisalze der α -Aminosäuren²⁾ ließ den Wunsch nach der Darstellung von Platin- und Chromsalzen dieser Säuren entstehen, da gerade das Studium der komplexen Platin- und Chrom-Ammoniake (gewöhnlichen Komplexsalze) zahlreiche Isomeriefälle zutage gefördert hat³⁾.

¹⁾ Möglicherweise existiert auch noch ein Hydrat dieses Salzes; Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind im Gange.

²⁾ Vergl. voranstehende Abhandlung.

³⁾ S. besonders Werner, Lehrbuch der Stereochemie.